

(4)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-247143

(43)Date of publication of application : 24.09.1993

(51)Int.Cl.

C08F222/02
// (C08F222/02
C08F220:26)

(21)Application number : 03-044855

(71)Applicant : BASF AG

(22)Date of filing : 11.03.1991

(72)Inventor : DENZINGER WALTER
HARTMANN HEINRICH
RAUBENHEIMER HANS-JUERGEN
KUD ALEXANDER
BAUR RICHARD
NEUMANN HANS-WERNER
STOECKIGT DIETER

(30)Priority

Priority number : 90 4008696 Priority date : 17.03.1990 Priority country : DE

(54) PREPARATION OF MONOETHYLENICALLY UNSATURATED DICARBOXYLIC ACID
HOMOPOLYMER AND COPOLYMER AND DETERGENT ADDITIVE AND TABLEWARE
DETERGENT ADDITIVE COMPOSED THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a monoethylenically unsaturated carboxylic acid copolymer having a small amount of residual unsaturated carboxylic acid by polymerizing a 4-8C monoethylenically unsaturated dicarboxylic acid, a hydroxy 2-4C alkyl acrylate, etc., and other monomers, etc., under specific conditions.

CONSTITUTION: (A) a 4-8C monoethylenically unsaturated dicarboxylic acid, (B) a hydroxy 2-4C alkyl acrylate and/or a hydroxy 2-4C alkyl methacrylate and (C) other water soluble monoethylenically unsaturated monomers are mixed in such a manner that the (weight) ratio of component (A): component (B): component (C) comes to (100-65):(0-35):(0-35) and radically polymerized in an aqueous solution in a partially neutralized form with a neutralization ratio of 52-70% to obtain the desired copolymer having a Kvalue of 7-50. For example, in preparing a copolymer from components (A) and (C), components (A) and (C) are used at a (weight) ratio of component (A) to component (C) of (99-65):(1-35) and first, component (A) is neutralized to a neutralization ratio of 85% with an alkali metal, ammonia or an amine and then, an polymerization initiator is added in accordance with the progression of polymerization of component (C) having an acid group in an unneutralized form to conduct the polymerization.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-247143

(43)公開日 平成5年(1993)9月24日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 222/02	MLT	7242-4J		
// (C 0 8 F 222/02 220: 26)		7242-4J		

審査請求 未請求 請求項の数5(全 12 頁)

<p>(21)出願番号 特願平3-44855</p> <p>(22)出願日 平成3年(1991)3月11日</p> <p>(31)優先権主張番号 P 4 0 0 8 6 9 6. 8</p> <p>(32)優先日 1990年3月17日</p> <p>(33)優先権主張国 ドイツ(DE)</p>	<p>(71)出願人 590001212 ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャ フト ドイツ連邦共和国 ルートヴィッヒスハー フェン カールーボッシュュストラッセ 38</p> <p>(72)発明者 ヴァルター デンツィンガー ドイツ連邦共和国 シュバイヤー ヴォル ムザー ラントシュトラッセ 65</p> <p>(72)発明者 ハインリッヒ ハルトマン ドイツ連邦共和国 リムブルゲルホーフ ヴァインハイマー シュトラッセ 46</p> <p>(74)代理人 弁理士 矢野 敏雄 (外2名)</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
---	---

(54)【発明の名称】 モノエチレン性不飽和ジカルボン酸のホモポリマーおよびコポリマーの製造方法およびそれからなる洗剤添加剤および食器用洗剤添加剤

(57)【要約】

【目的】 わずかな不飽和ジカルボン酸残量を有するホモ-およびコポリマーの製造方法

【構成】 重合の間の酸基を有するモノマーの中和率が52～70%にあるように、

- a) モノエチレン性不飽和ジカルボン酸、
- b) ヒドロキシ-C₂～C₄-アルキル(メタ)アクリレート、
- c) その他の水溶性モノエチレン性不飽和モノマーをラジカル重合させることにより、7～50のK値を有するモノエチレン性不飽和ジカルボン酸のホモ-およびコポリマーを製造する方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 次の成分：

(a) モノエチレン性不飽和 $C_4 \sim C_8$ ジカルボン酸(b) ヒドロキシ $C_2 \sim C_4$ アルキルアクリレートおよび／またはヒドロキシ $C_2 \sim C_4$ アルキルメタクリレート

(c) その他の水溶性モノエチレン性不飽和モノマーを

(a) : (b) : (c) が (100~65) : (0~35) : (0~35) の重量比で、水溶液中で部分的に中和した形で、ラジカル重合させることにより、7~50のK値を有するモノエチレン系不飽和ジカルボン酸のホモポリマーおよびコポリマーの製造方法において、重合の間に酸基を有するモノマーの中和率を52~70%に調節し、その際、モノマー(a)と酸基を有するモノマー(c)からコポリマーを製造する場合、モノマー

(a)の中和率が、重合の開始時に85%までであることができ、この酸基を有するモノマー(c)を中和していない形で使用することを特徴とするモノエチレン性不飽和ジカルボン酸のホモポリマーおよびコポリマーの製造方法。

【請求項2】 (a) : (b) の重量比が (99~65) : (1~35) であり、モノマー(a)の中和率が55~65%であるモノマー(a)と(b)とから成るコポリマーを製造する請求項1記載の方法。

【請求項3】 (a) : (c) の重量比が (99~65) : (1~35) であり、その際、モノマー(a)を重合反応器に装入し、これを85%の中和率までアルカリ金属塩基、アンモニアまたはアミンで中和し、引き続き開始剤および中和していない形の酸基を有するモノマー(c)を、重合が進行するように添加するモノマー

(a)と(c)とから成るコポリマーを製造する請求項1記載の方法。

【請求項4】 (a) : (b) : (c) の重量比が (99~65) : (1~35) : (1~35) であり、酸基を有するモノマーの全中和率が55~65%であるモノマー(a)、(b)および(c)から成るコポリマーを製造する請求項1記載の方法。

【請求項5】 請求項1から4までのいずれか1項記載の方法により得られたホモポリマーおよびコポリマーを、全調製剤にたいして0.1~15重量%の量で含有する洗剤および食器用洗剤添加剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、モノエチレン性不飽和ジカルボン酸のホモポリマーおよびコポリマーの製造方法およびそれを含有する洗剤および食器用洗剤添加剤に関する。

【0002】

【従来の技術】欧州特許出願公告第0075820号明細書から、モノエチレン性不飽和ジカルボン酸、たとえばマレイン酸10~60重量%と、3~10個のC原子

を有するモノエチレン性不飽和モノカルボン酸、たとえばアクリル酸90~40重量%とを、水性媒体中での重合反応の間に20~80%の中和率で、60~150℃の温度で、モノマーにたいして0.5~5重量%の水溶性開始剤を使用して水性媒体中で重合させるモノエチレン性不飽和モノカルボン酸およびジカルボン酸からなるコポリマーの製造方法は公知である。この方法によると、重合していないジカルボン酸の残留量が1.5重量%より少ないコポリマーが得られる。

【0003】ドイツ連邦共和国特許出願公開第3512223号明細書から、マレイン酸を水性媒体中で、場合によりその他の水溶性のエチレン性不飽和モノマーと一緒に、重合開始剤の存在で、共重合させることによりマレイン酸のホモポリマーおよびコポリマーを製造することは公知である。この方法において、アルカリ金属水酸化物またはアンモニアを用いてまずマレイン酸をモル比100:0~100:90に中和し、次いで、重合開始剤の添加により重合させている。重合の進行中で、さらに、アルカリ金属水酸化物またはアンモニアを、マレイン酸対塩基のモル比が100:100~100:130になるように反応混合物に添加している。次いでこの重合を完了させている。しかし、これらの実施例によると、マレイン酸と苛性ソーダ液との割合は、重合の終了後には1:1以下である。こうして製造することができるポリマーは、狭い分子量分布および200~2000の範囲内の分子量を有している。この明細書の記載によると、マレイン酸に対する前記した中和範囲以外では、早い重合速度を達成することができないとのことである。このコポリマーは、たとえばボイラーまたは脱塩装置のスケール阻止剤として、洗剤ビルダーとしておよび無機顔料の分散剤として使用される。

【0004】欧州特許出願公開第0337694号明細書は、マレイン酸を水性媒体中で、場合により他の水溶性エチレン性不飽和モノマー50~0.1重量%と一緒に、0.5~500ppmの量の金属イオン（たとえば、鉄イオン、バナジウムイオンおよび銅イオン）の存在で、およびモノマー1モルあたり8~100gの量の過酸化水素の存在で重合させることにより300~5000の分子量（数平均）、および狭い分子量分布 (M_w : M_n の割合が2.5より少ない) を有する酸の形のマレイン酸ポリマーを製造する方法に關している。こうして得られたポリマーは水処理剤として使用される。比較例においての記載によると、50もしくは23.7%まで中和したマレイン酸を、過酸化水素および鉄イオンからなる開始剤系の存在で重合させているが、この場合、マレイン酸の高い残留量を有するポリマーが生じてしまう。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、モノエチレン性不飽和ジカルボン酸含量が65重量%以上

で、モノエチレン性不飽和ジカルボン酸の残留量が1.5重量%以下であるようなポリマーを得ることができるモノエチレン性不飽和ジカルボン酸のホモポリマーおよびコポリマーの製造方法を開発することであった。

【0006】

【課題を解決するための手段】前記課題は、本発明により、次の成分：

- (a) モノエチレン性不飽和 $C_4 \sim C_8$ ジカルボン酸
 - (b) ヒドロキシ $C_2 \sim C_4$ アルキルアクリレートおよび/またはヒドロキシ $C_2 \sim C_4$ アルキルメタクリレート
 - (c) その他の水溶性モノエチレン性不飽和モノマーを
- (a) : (b) : (c) が (100~65) : (0~35) : (0~35) の重量比で、水溶液中で部分的に中和した形で、ラジカル重合させることにより、7~50のK値 (H. Fikentscherにより1%の水溶液中で、pH 7および25℃で、ポリマーのNa塩に関して測定) を有するモノエチレン性不飽和ジカルボン酸のホモポリマーおよびコポリマーの製造方法において、重合の間に酸基を有するモノマーの中和率を52~70%に調節し、その際、モノマー(a)と酸基を有するモノマー(c)からコポリマーを製造する場合、モノマー(a)の中和率が、重合の開始時に85%までであることができ、この酸基を有するモノマー(c)を中和していない形で使用することを特徴とするモノエチレン性不飽和ジカルボン酸のホモポリマーおよびコポリマーの製造方法により解決された。

【0007】グループ(a)のモノマーとして、モノエチレン性不飽和 $C_4 \sim C_8$ ジカルボン酸が挙げられる。適当なジカルボン酸は、たとえばマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、メサコン酸、メチレンマロン酸およびシトラコン酸である。もちろん、水に溶かした場合ジカルボン酸に変わるようなジカルボン酸の無水物を使用してもよい。この種の適当な無水物は、たとえばマレイン酸無水物、イタコン酸無水物およびメチレンマロン酸無水物である。これらのグループの有利に使用することができるモノマーは、マレイン酸、フマル酸およびイタコン酸であり、その際、特にマレイン酸無水物もしくは水に溶かした場合にマレイン酸を生じるようなものが使用される。グループ(a)のモノマーは、単独で使用してホモポリマーにするか、相互に混合して使用してコポリマーにするか、ならびに、コポリマーを製造する場合に、グループ(b)および/または(c)のモノマーと一緒に使用してコポリマーにする。コポリマーを製造する場合、このコポリマーはグループ(a)のモノマーを65重量%以上、有利に80~95重量%重合により組み込んで含有している。

【0008】グループ(b)のモノマーとして、ヒドロキシ $C_2 \sim C_4$ アルキルアクリレートおよび/または相応するメタクリレートが挙げられる。この種の化合物は、たとえば2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-

ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシブチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレートおよび前記したヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの混合物であり、その際、個々に挙げたヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの内で、全ての異性体および異性体混合物を成分(b)のモノマーとして使用することができる。モノマーのグループから、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレートおよびヒドロキシプロピルメタクリレートが有利に使用できる。グループ(a)のモノマーは、グループ(b)のモノマーと共に、(100~65) : (0~35)、有利に(99~80) : (1~20)の重量比で共重合させる。

【0009】グループ(c)のモノマーは、モノマー(a)および(b)と共重合することができるその他の水溶性モノエチレン性不飽和モノマーである。グループ(c)のモノマーの例は、 $C_3 \sim C_{10}$ モノカルボン酸、たとえばアクリル酸、メタクリル酸、ジメチルアクリル酸、エチルアクリル酸、アリル酢酸およびビニル酢酸である。このモノマーのグループから、アクリル酸、メタクリル酸およびこれらの混合物を有利に使用することができる。それ以外に、モノマー(c)としてスルホ基を含有するモノマー、たとえばビニルスルホン酸、アリスルホン酸、メタアリルスルホン酸、スチロールスルホン酸、アクリル酸-3-スルホプロピルエステル、メタクリル酸-3-スルホプロピルエステル、アクリルアミドメチルプロパンスルホン酸、ならびに、ホスホン酸基を含有するモノマー、たとえばビニルホスホン酸、アリルホスホン酸およびアクリルアミドエチルプロパンホスホン酸である。酸基を含まない水溶性モノエチレン性不飽和モノマーも、共重合の際に、グループ(c)のモノマーとして使用することができ、これは、たとえばアミド、たとえばアクリルアミド、メタクリルアミド、アルキル基中1~18個のC原子を有するN-アルキルアクリルアミド、たとえばN-ジメチルアクリルアミド、N-t-ブチルアクリルアミドおよびN-オクチルアクリルアミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルイミダゾール、1-ビニル-2-メチルイミダゾール、1-ビニルイミダゾリン、1-ビニル-2-メチルビニルイミダゾリン、N-ビニルホルムアミド、N-ビニル-N-メチルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニル-2-メチルアセトアミドおよび前記のモノマーの混合物である。グループ(c)のモノマーは、グループ(a)のモノマーとだけで、またはグループ(b)のモノマーと一緒に、グル

ープ(a)のモノマーとの共重合を行うことができる。共重合の際の重量比(a):(b):(c)は(100~65):(0~35):(0~35)である。グループ(c)のモノマーを共重合の際に一緒に使用する場合、これは、有利にコポリマー100重量部に対して1~20重量部の量である。モノマーのこのグループから、アクリル酸、メタクリル酸およびアクリルアミドメチルプロパンスルホン酸を使用するのが有利である。

【0010】コポリマーの変性のために、グループ

(d)のモノマーを、重合の際に使用する全てのモノマーに対して5重量%までの量で併用してもよい。グループ(d)のモノマーは、架橋剤、たとえばN,N-メチレンビスアクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸およびマレイン酸と多価アルコールおよびポリアルキレングリコールとのエステルであり、その際、このエステルは、2個以上のモノエチレン性不飽和二重結合を有し、たとえばグリコールジアクリレート、グリコールジメタクリレート、グリセリントリアクリレート、グリセリントリメタクリレート、分子量96~約2000のポリアルキレングリコールから誘導されるポリエチレングリコールジアクリレート、ならびに分子量2000までのポリエチレングリコールの相応するポリエチレングリコールジメチルアクリレート、ポリエチレングリコールジマレイネート、グリコールジマレイネートならびにアクリレートまたはメタクリレートで2回以上エステル化したポリオール、たとえばペンタエリトリットおよびグルコースである。それ以外に、架橋剤として、ジビニルベンゼン、ジビニルジオキサン、ペンタエリトリットジアリルエーテルおよびペンタアリルサッカロースが挙げられる。共重合において架橋剤を併用する場合、ここで使用する投入量は、重合の際に使用する全モノマーに対して有利に0.05~5重量%である。

【0011】特に低いK値を有するポリマーを製造するため、モノマーは調製剤の存在で重合させる。適当な調製剤は、たとえばメルカプト化合物、たとえばメルカプトエタノール、メルカプトプロパノール、メルカプトブタノール、メルカプト酢酸、メルカプトプロピオン酸、ブチルメルカプタンおよびドデシルメルカプタンである。調製剤として、その他に、アリル化合物、たとえばアリルアルコール、ヒドロキシルアミン、ギ酸、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコールおよび6000までの分子量を有するプロピレングリコール、および第2級アルコール、たとえばイソプロパノールおよびs-ブタノールが適している。調製剤の存在で重合を行う場合、0.05~20重量%を使用する。もちろん、調製剤およびグループ(d)のモノマー、いわゆる架橋剤、の存在で実施してもよい。

【0012】このモノマーは、ラジカル重合を行う。重合開始剤として、重合条件下でラジカルを形成する全ての化合物、たとえばアゾ化合物および過酸化物が適して

いる。これにはいわゆるレドックス系も所属する。有利に、水溶性開始剤、たとえばペルオキシ硫酸塩、たとえばペルオキシ硫酸ナトリウム、ペルオキシ硫酸カリウムおよびペルオキシ硫酸アンモニウム、および過酸化水素が適している。特に、重合が比較的低い温度で行われる場合、反応の促進のため、レドックス開始剤を使用することが有利である。このような系は、通常挙げられるようなラジカルを提供するような化合物、たとえば過酸化物、ペルオキシ硫酸塩またはペルオキシカルボン酸塩からなり、還元作用を行う化合物、たとえば亜硫酸水素ナトリウム、二亜硫酸ナトリウム、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート、二酸化硫黄、アスコルビン酸または還元作用を行う化合物の混合物が含まれる。重金属、たとえば鉄イオン、銅イオン、ニッケルイオン、クロムイオン、マンガンイオンおよびバナジウムイオンも、可溶性塩の形で、レドックス成分として利用することができる。この重金属イオンは、0.1から100、有利に0.1から10ppmの量で使用することができる。ときには、還元剤と重金属イオンとを併用することが有利である。還元剤が触媒系に存在する限り、これはモノマーに対して0.1から10、有利に0.2から5重量%の量である。重合開始剤は、モノマーに対して0.5から20、有利に2から18重量%の量で使用される。高いマレイン酸含量を有するホモポリマーまたはコポリマーを製造する限り、前記した範囲内の高い開始剤量を使用し、一方、コポリマーの製造の際に、65~約80重量%の範囲内の重合して組み込んだマレイン酸含量を有するコポリマーを製造する場合に使用し、0.5~12重量%の範囲内の開始剤を使用する。

【0013】モノマーの水溶液を重合させる。水溶液中のモノマーの濃度は、通常10~70、有利に20~60重量%である。モノマーの重合は、通常70~150℃、有利に80から130℃で行う。反応混合物の沸騰条件下で重合させることが特に有利である。重合温度が反応混合物の沸点を上回る場合、相応して取り付けられた圧力装置中で作業する。この重合は、もちろん減圧で実施することもできる。しかし、最も簡単なのは、その都度の大気圧で行うことである。重合において通常であるように、酸素の遮断下で、たとえば不活性ガス中で、たとえば窒素下で重合させる。重合の間に反応物をよく混合物ことに配慮するのが好ましい。これは、たとえば攪拌機を備えている全ての反応器、たとえば馬蹄形攪拌機を備えた反応器中で行うことができる。

【0014】本発明の場合、酸基を有するモノマーの中和率は、単独重合および共重合の間、52~70%に調節し、その結果、重合の直後に部分的に中和したコポリマーが生じ、この場合、重合して組み込まれた酸基を含有するモノマーは、52~70%、有利に55~65%まで中和されている。

【0015】モノマー(a)と酸基を有するコモノマー

(c)とを共重合させるコポリマーの製造において、酸基を有するモノマー(c)を引き続き中和していない形で装入し、85%まで中和したモノマー(a)を添加する場合、まず、52~70%の範囲を上回るようなモノマー(a)の中和率を調節することができる。モノマー(c)の供給を終えたあと、この場合も、重合して組み込まれた酸基の52~70%、有利に55~65%の中和率を有する部分的に中和したコポリマーが生じる。モノマー(a)および(b)からなるコポリマー、もしくは(a)および酸不含のモノマー(c)および場合によりモノマー(d)からなるコポリマー、またはモノマー(a)、(b)、酸不含のモノマー(c)および場合によりモノマー(d)からなるコポリマーを共重合させる限り、有利に、グループ(a)のモノマーは10~70%の水溶液の形で、52~70%、有利に55~65%の中和率で装入し、コモノマー、および、引き続き開始剤を反応混合物に共重合が進行する程度で添加する、つまりコモノマーおよび開始剤を反応混合物に、重合熱を確実に排除することができる重合反応が良好に制御可能であるような速度で添加する。

【0016】モノマー(a)と、酸基を有するモノマー(c)および場合により(b)および場合により(d)との共重合の間に、中和率を前記の範囲内に保持するその他の方法は、モノマー(a)を水溶液中で52~70%まで中和し、酸基を有するモノマー(c)、ならびに、場合により残りのコモノマーを、塩基と一緒に、部分的に中和したモノマー(a)の装入された水溶液に添加することからなり、その結果、酸基を有するモノマー(c)は、同様に52~70%、有利に55~65%の範囲内の中和率を有する。しかし、酸基を有するモノマー(c)は、すでに部分的に中和した形で、モノマー(a)の部分的に中和した装入した水溶液に添加することもできる。しかし、酸基を有するモノマー(c)は、52%よりも少ない中和率でも、60%以上中和されたモノマー(a)に添加することができる。この場合、コポリマー中に重合して組み込まれた酸基を有する単位(c)および(a)は52~70%の全中和率を有することが重要である。しかし、時には、酸基を有するモノマー(c)を部分的または完全に中和した形で供給することが有利であることもある。しかし、この場合、装入したモノマー(a)を相応して少なく中和しなければならない。

【0017】中和のために、アルカリ金属塩基、アンモニアおよび/またはアミンを使用する。水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムを使用するのが好ましい。中和のために使用できるアミンとして、たとえばエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モルホリンおよびこれらの混合物が適している。

【0018】無色またはわずかに着色したホモポリマーおよびコポリマーをモノマー(a)~(d)から製造す

るため、重合は、有利に、リンが1~4の酸化数を有する水溶性リン化合物、この水溶性アルカリ金属塩またはアンモニウム塩、水溶性-PO(OH)₂-基を有する化合物および/またはこの水溶性塩の存在で実施される。亜リン酸を使用するのが有利である。ここに挙げたリン化合物は、ポリマーの着色を減少させるために、使用したモノマーに対して0.01~5重量%の量で使用される。ここに挙げたリン化合物は、他の重合方法に関して欧州特許出願公開第0175317号明細書に記載されている。

【0019】本発明による方法によると、7~50、有利に8から30のK値(苛性ソーダ液でpH7に調節したポリマー1%の水溶液について25℃で測定)を有するポリマーが得られる。本発明の方法によりえられたホモポリマーおよびコポリマーは、比較的少ない含量のグループ(a)の残留モノマーを有する。マレイン酸の残留モノマー量は、たとえば固体で計算して、1.5%以下である。こうして得られたポリマーは、従って、所定の用途に直接供給するか、または完全に中和した後に使用することができる。ホモポリマーおよびコポリマーは、たとえば洗剤および食器用洗剤の添加剤として、全調製剤に対してそれぞれ0.1~15重量%で使用するすることができる。

【0020】食器用洗剤は、たとえば、炭酸アンモニウムまたはアルカリ金属炭酸塩または硫酸アンモニウムまたはアルカリ金属硫酸塩5~20重量%、アルカリ金属ケイ酸塩2重量%以上、減泡界面活性剤0.5~8重量%、ならびに、その他の主成分として本発明による方法により得られたポリマーを含有する。この食器用洗剤は、ケイ酸ナトリウム94重量%まで、炭酸アンモニウムまたはアルカリ金属炭酸塩約50重量%まで含有することができる。さらに、活性塩素を放出することができる化合物、たとえばジクロロイソシアヌレートのカリウム塩またはナトリウム塩を含有することができ、その際、調製剤の活性塩素含量は3重量%までである。付加的に、グルコン酸またはグルコヘプトン酸またはそのアルカリ金属塩をなお20重量%まで含有してもよい。食器用洗剤は、場合により、さらに常用の添加剤、たとえば消泡剤、着色剤、香料、ダストバインダーおよびすでに市販のポリマー、たとえばポリアクリレートまたはアクリル酸70重量%とマレイン酸30重量%とからなるコポリマーをこれについて通常の供給量で含有することができる。食器用洗剤の組成が著しく変化するため、前記の数値は単に組成についての大体の基準点であると解される。

【0021】本発明の方法により得られるホモポリマーおよびコポリマーは、繊維の洗浄においても使用することができる。これについて、多くの場合、重合において得られるポリマー溶液を通常の乾燥機、たとえばドラム乾燥機、噴霧乾燥機および噴霧流動層乾燥機で乾燥して

粉末または顆粒にする。

【0022】このポリマーは皮膜を阻止する作用および顔料汚れ分散作用を示す。このポリマーは液体、ならびに粉末洗剤および清浄剤においても使用することができる。このポリマーは、欧州特許第0025551号明細書から公知であるモノマー(a)と酸基を有するモノマー(c)とからなるコポリマーに比べて、特に液体洗剤調製剤においてのよりよい相容性を示している。

【0023】洗剤調製剤の組成は、著しく異なってもよい。同様に、清浄剤調製剤の組成についてもあてはまる。洗剤調製剤および清浄剤調製剤は、通常の界面活性剤および場合によりビルダーを含有する。この記載は、液体、ならびに粉末上の洗剤調製剤および清浄剤調製剤についてもあてはまる。欧州、アメリカ合衆国および日本において常用の洗剤調製剤の組成の例は、たとえば、Chemical and Engn. News, 67巻, 35 (1989) において表により示されており、ならびに、Ullmanns Encyclopaedie der technischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1983, 第4版, 63-160頁に記載されている。

【0024】前記したポリマーは、本発明により45重量%までのリン酸塩を含有する洗剤中に使用することができ、その際、このポリマーを少ないリン酸塩含量を有する洗剤（これについてはリン酸ナトリウム25重量%以下のリン酸塩含量と理解される）中に使用するか、またはリン酸塩不含の洗剤、ならびに清浄剤中に使用するのが有利である。その際、このポリマーは、顆粒、ペースト、高粘度材料の形で、または分散剤として、または溶剤中の溶液として洗剤調製剤に添加することができる。このポリマーは、増量剤、たとえば硫酸ナトリウムまたはビルダー（ゼオライトまたはベントナイト）、ならびに洗剤調製剤のその他の固体助剤の表面に吸着させてもよい。

【0025】洗剤調製剤および清浄剤調製剤は、粉末状かまたは液状である。これは分野別であってもよく、特別な用途に従って異なる組成であってもよい。

【0026】欧州に広く普及しているドラム式洗濯機用の一般家庭用洗剤は、通常、アニオン界面活性剤5~10重量%、非イオン性界面活性剤1~5重量%、発泡調整剤、たとえばシリコーン油またはセッケン1から5重量%、硬水の軟化剤、たとえばソーダまたは三リン酸五ナトリウム0~40重量%（本発明による化合物で部分的にまたは完全に置き換えることができる）、イオン交換体、たとえばゼオライトA0~30重量%、腐食防止剤としてのケイ酸ナトリウム2~7重量%、漂白剤、たとえばペルオキシホウ酸ナトリウム、ペルオキシ炭酸ナトリウム、有機酸またはその塩10~30重量%、漂白活性剤、たとえばテトラアセチルエチレンジアミン、ペンタアセチルグルコース、ヘキサアセチルソルビット、またはアシルオキシベンゼンスルホネート0~5重量%、安定剤、たとえばケイ酸マグネシウムまたはエチレ

ンジアミンテトラアセテート、灰色化防止剤、たとえばカルボキシメチルセルロース、メチルーおよびヒドロキシアルキルセルロース、酢酸ビニルでグラフトしたポリグリコール、オリゴマーおよびポリマーのテレフタル酸/エチレングリコール/ポリエチレングリコールエステル、酵素、蛍光増白剤、香料、柔軟剤、着色剤および増量剤を含有している。

【0027】これとは反対に、アメリカ合衆国、日本およびその他の隣接する諸国が、槽式洗濯機で使用しているヘビーデューティー洗剤は、たいていは漂白剤を含有せず、アニオン界面活性剤の割合が2から3倍高く、この洗剤はより多くの洗浄アルカリ、たとえばソーダおよびケイ酸ナトリウム（原則として25重量%まで）を含有し、たいてい、漂白活性剤および漂白安定剤を含有していない。界面活性剤およびその他の内容物の重量表示は、増量剤を含まないかまたは少量の増量剤を含む、いわゆる濃縮形洗剤である場合にはなお高められる。繊細および色柄物用洗剤、ウール用洗剤および手洗い用洗剤は、いずれも、たいてい漂白剤は含有しておらず、かつ、相応して高い界面活性剤成分の場合、少ないアルカリ成分を含有している。

【0028】洗濯物の種類および汚れの種類などの要点に応じることができる商業分野用の洗剤は、工業的洗浄の特殊な割合に調製される（軟水、連続洗濯）。従って、一つの成分が優位を占めるかまたは他の成分が全く欠ける組成物が使用され、この組成物は必要に応じて別々に供給される。従って、成分の界面活性剤、ビルダー（Gerueststoff）、この洗剤のアルカリおよび漂白剤は、広範囲で変動する。

【0029】前記した粉末洗剤用の適当なアニオン性界面活性剤は、たとえば、アルカリベンゼンスルホン酸ナトリウム、脂肪アルコールスルフェート、脂肪アルコールポリグリコールエーテルスルフェートである。この種のこの化合物は、たとえばC₈~C₁₂アルキルベンゼンスルホネート、C₁₂~C₁₈アルカンスルホネート、C₁₂~C₁₈アルキルスルホスクシネートおよび硫酸化エトキシ化C₁₂~C₁₈アルコールである。それ以外に、アニオン性界面活性剤として、硫酸化脂肪酸アルコールアミン、α-スルホ脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセリドまたは第1級または第2級脂肪アルコールまたはアルキルフェノールとエチレンオキシド1~4molとの反応生成物が適している。さらに適当なアニオン性界面活性剤は、ヒドロキシカルボン酸またはアミノカルボン酸またはヒドロキシルホン酸またはアミノスルホン酸の脂肪酸エステル、もしくは脂肪酸アミド、たとえば脂肪酸サルコシド、-グリコレート、-ラクテート、-タウリドまたはイソチオネートである。このアニオン性界面活性剤は、ナトリウム塩、カリウム塩およびアンモニウム塩の形で、ならびに有機塩基の可溶性塩として、たとえばモノー、ジ-またはトリエタノールアミンまたはその

他の置換アミンであってもよい。このアニオン性界面活性剤には、通常のセッケン、つまり天然の脂肪酸のアルカリ塩も所属する。

【0030】非イオン性界面活性剤 (Nonionics) として、たとえばエチレンオキシド3~40、有利に4~20molと、脂肪アルコールアルキルフェノール、脂肪酸、脂肪アミン、脂肪酸アミドまたはアルカンスルホンアミド1molとの付加生成物を使用することができる。前記したエチレンオキシドの付加生成物は、場合により、付加的に、重合して組み込んだエチレンオキシドおよびプロピレンオキシドに対して、90重量%までプロピレンオキシドを重合して組み込んで含有していてもよい。エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドを重合して組み込んで含有している付加生成物は、場合により、アルキレンオキシドの全含量に対して、60重量%までの量で、ブチレンオキシドを重合して組み込ませることにより変性してもよい。エチレンオキシド5~16molと、ココスーまたは獣脂アルコール、オレイルアルコールまたは8~18個、有利に12~18個のC原子を有する合成アルコール、ならびに、アルキル基中6~14個のC原子を有するモノーまたはジアルキルフェノールとの付加生成物が特に重要である。この水溶性の非イオン性界面活性剤のほかに、特に水溶性の非イオン性またはアニオン性界面活性剤と一緒に使用する場合、1分子中に1~4個のエチレングリコールエーテル基を有する不水溶性もしくは完全には水溶性でないポリグリコールエーテルが重要である。

【0031】さらに、非イオン性界面活性剤として、20~250個のエチレングリコールエーテル基を有し、かつ、10~100個のプロピレングリコールエーテル基を有する、エチレンオキシドとプロピレングリコールエーテル、アルキル鎖中1~10個のC原子を有するアルキレンジアミノポリプロピレングリコールおよびアルキルポリプロピレングリコールとの付加生成物を使用することができ、その中でポリプロピレングリコールエーテル鎖が疎水性基として機能している。

【0032】アミノオキシドまたはスルホキシドのタイプの非イオン性界面活性剤も使用することができる。

【0033】この界面活性剤の発泡能は、適当の界面活性剤タイプの組合せにより向上させることも、減少させることもできる。同様に、減少させるには、非界面活性の有機物質を添加することによっても達成することができる。

【0034】洗剤のその他の混合成分は、不飽和脂肪アルコールをベースとするモノマー、オリゴマーおよびポリマーのホスホネート、エーテルスルホネート、たとえばオレイルアルコールエトキシレートブチルエーテルおよびそれらのアルカリ塩であってもよい。このような物質は、たとえば式： $\text{RO}^-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{C}_4\text{H}_9-\text{SO}_3\text{Na}$ (式中、nは5~40を表し、Rはオレイル

を表す) で示されるもので特徴づけることができる。

【0035】前記したポリマーは、液体洗剤の添加剤としても使用することができる。この液体洗剤は、洗剤調製剤中に可溶性か、または少なくとも分散可能な液体または固体の界面活性剤の混合成分として含有している。これについて、界面活性剤として、粉末洗剤に使用することもでき、かつ、液体ポリアルキレンオキシド、もしくはポリアルコキシ化合物に使用することができる生成物が挙げられる。このポリマーが液体洗剤のその他の常用の成分と直接混合物とができない場合に、少量の溶解助剤、たとえば水、または水と混合可能な有機溶剤、たとえばイソプロパノール、メタノール、エタノール、グリコールまたは取りエチレングリコールまたは相応するプロピレングリコール、均質な混合物を用いて製造することができる。液体洗剤中の界面活性剤量は、全ての調製剤に対して、4~50重量%であり、それというのも、液体洗剤の場合、地域的な市場の実情または適用目的に応じて、成分の割合は広い範囲で変化する。

【0036】この液体洗剤は、水を10~60重量%、有利に20~50重量%の量で含有することができる。しかし、これは水不含であってもよい。

【0037】水不含の液体洗剤は、漂白のために、ペルオキシ化合物を、懸濁した形または分散した形で含有していてもよい。ペルオキシ化合物として、たとえば、ペルオキシホウ酸ナトリウム、ペルオキシカルボン酸および部分的にペルオキシ含有機を有するポリマーが挙げられる。その他に、この液体洗剤は、場合によりヒドロトロブを含有することができる。これについては、1, 2-プロパンジオール、クモルスルホネートおよびトルエンスルホネートのような化合物であると解される。この種の化合物を液体洗剤の変性に使用する場合、その量は、液体洗剤の総重量に対して2~5重量%である。多くの場合、粉末および液体洗剤の変性のために、錯形成剤を添加することも有利である。錯形成剤は、たとえばエチレンジアミンテトラ酢酸、ニトロトリアセテートおよびイソセリン二酢酸、ならびに、ホスホネート、たとえばアミノトリメチレンホスホン酸、ヒドロキシエタンジホスホン酸、エチレンジアミンテトラエチレンホスホン酸およびそれらの塩である。この錯形成剤は、洗剤に対して0~10重量%の量で使用される。さらに、この洗剤は、クエン酸塩、ジエーまたはトリエタノールアミン、白濁剤、蛍光増白剤、酵素、香油および着色剤を含有してもよい。この物質は、液体洗剤の変性のために使用する場合、5重量%までの量で使用される。この洗剤はリン酸塩不含であるのが有利である。しかし、リン酸塩、たとえば三リン酸五ナトリウムおよび/またはピロリン酸三カリウムを含有していてもよい。リン酸塩を使用する場合、洗剤の総調製剤に関するリン酸塩の割合は、45重量%まで、有利に25重量%までである。

【0038】このポリマーは、その他に公知の洗剤添加

剤（たとえば灰色化阻止剤、粘土分散剤および一次洗浄作用を強化する物質、色移り阻止剤、漂白活性剤）と共に、粉末洗剤および液体洗剤（リン酸塩含有およびリン酸塩不含）中で相互作用を引き起こし、その際、灰色化阻止剤だけでなく、その他の洗剤添加物の作用を強化することができる。

【0039】K値は、H. Fikentscher, Cellulosechemie, 13巻, 58~64および71~74 (1932)により測定した。この場合、 $K = k \cdot 10^3$ である。この測定は、ポリマーのナトリウム塩の1%の水溶液に關して、25℃で、pH値7で実施した。ポリマー中のモノマーのマレイン酸の残留含量の測定は、ポラログラフ法によりで行う。ポリマー中の残留したマレイン酸についてのパーセント表示は、固体に関して計算したものである。このパーセント表示は重量%である。

【0040】

【実施例】

例1~4および比較例1

攪拌機、還流冷却器、温度計、供給装置および窒素導入口を備えた加熱可能な反応器中に、水300g、無水マレイン酸380.17g、50%の水性亜リン酸3g、硫酸鉄アンモニウム110.035%の水溶液20mlおよび表1に記載した量の水酸化ナトリウムを装入し、窒素下で沸騰するまで加熱した。連続して攪拌している沸騰溶液に、5時間の間に、水80g中のヒドロキシプロピルアクリレート50gの溶液を添加し、それとは別に6時間の間に30%の過酸化水素226gを添加した。この重合は、反応混合物の沸騰下で実施した。過酸化水素の添加が終了した後、この反応混合物をそれぞれなお2時間加熱沸騰させた。引き続き、表1に記載した量の50%の水性苛性ソーダ液を添加することにより6.8のpH値まで中和した。表1では、ポリマー溶液の固体含量、ポリマーのK値、ならびに、コポリマー中で重合していないマレイン酸の含量を記載した。

【0041】

【表1】

表1

例番号	NaOH量 (g)	中和率 (%)	ポリマー溶液の中和のためのNaOH50% (g)	固体含量 (%)	K値	残留マレイン酸 (%)
1	170.70	55	115	45.4	12.0	0.56
2	186.20	60	90	45.6	11.6	0.28
3	201.70	65	75	44.8	10.5	0.71
4	217.24	70	56	45.4	10.2	1.48
比較例 1	155.17	50	139	43.8	11.1	2.29

40 【0042】例5~10および比較例2~4

例1に記載した反応器中に、それぞれ、水300g、無水マレイン酸338gおよび表2に記載した量の水酸化ナトリウムを装入し、加熱沸騰させた。この沸騰混合物を5時間の間に水110g中のアクリル酸100gの溶液を添加し、これとは別に、6時間の間に、水70g中のペルオキシ硫酸ナトリウム20gの溶液および水23.34g中の30%の過酸化水素66.6gの溶液を一樣に添加し、反応混合物の沸騰下で重合を実施した。開始剤を添加した後、この反応混合物をなお2時間加熱沸騰させた。透明な黄色のポリマー溶液が得られ、この

固体含量は表2に記載した。表2には同様にポリマーのK値およびマレイン酸の残留量を記載した。*【0043】
*【表2】

表2

例番号	装入物に対する NaOH量 (g)	装入物	中和率 (%)	添加後	固体含量 (%)	K値	残留マレイン酸 (%)
5	231.77	84		69.9	53.3	17.2	1.00
6	221.74	80		66.6	52.8	18.1	0.47
7	213.84	77.5		64.5	52.9	20.0	0.16
8	206.94	75.0		62.4	52.6	18.7	0.35
9	193.14	70		58.2	52.6	20.8	0.55
10	179.35	65		54.2	52.5	20.4	1.48
比較例							
2	248.33	90		74.9	53.7	15.7	1.87
3	165.55	60		49.5	52.1	20.0	4.39
4	137.96	50		41.6	49.8	15.0	11.30

【0044】例11

例1に記載した反応器中に、水270g、無水マレイン酸401.3gおよび水酸化ナトリウム213.42gを装入し、加熱沸騰させた。沸騰が始まった直後に、5時間の間に、水80g中のアクリル酸25gの溶液を供給し、6時間の間に水120g中のペルオキシ硫酸ナトリウム50gの溶液を供給し、それとは別に、50%の過酸化水素100gを供給し、その際、この反応混合物を沸点で重合させた。開始剤を添加した後、この反応混

合物をなお2時間加熱沸騰させ、引き続き、50%の水溶性苛性ソーダ液100gを添加することにより中和した。この装入物の中和率は、約65%であった。アクリル酸の添加が終了した後、コポリマー中のカルボン酸基の合わせた中和率は62.5%であった。得られた透明な褐色の溶液は、53.4%の固体含量を有していた。このコポリマーは12.1のK値を有しており、モノマーのマレイン酸0.12%を含有していた。

【0045】例12

例1に記載した反応器中で、水300g、無水マレイン酸388gおよび硫酸鉄アンモニウムIIの0.1%水溶液7mlをおよび水酸化ナトリウム193.15gを混合し、加熱煮沸させた。煮沸が始まった直後に、5時間の間に、アクリル酸50gの溶液、アクリルアミドメチルプロパンスルホン酸ナトリウム塩の58%水溶液を95.35gおよび水30.6gをを供給し、煮沸が始まった後の6時間の間に水120g中のペルオキソ硫酸ナトリウム40gの溶液および30%の過酸化水素133.33gを供給した。開始剤を添加した後、この反応混合物をなお1時間加熱煮沸させ、引き続き、50%の水性苛性ソーダ液でpH7.0まで中和した。こうして得られたわずかに曇った褐色の溶液は、50.8%の固体含量を有していた。このコポリマーは13.3のK値を有し、モノマーのマレイン酸1.06%を含有していた。

【0046】例13

食器用洗剤添加物としてのポリマーの適用試験

次の粉末状の食器用洗剤調製剤を、本発明による例および比較例において試験した。

【0047】硫酸ナトリウム 32部

ナトリウムメタシリケート（水不含） 55部

炭酸ナトリウム（水不含） 5部

エチレンオキシド2molおよびプロピレンオキシド4molと、C₁₃/C₁₅脂肪アルコール1molとの付加生成物 3部

ポリマー 5部

この調製剤は、前記した生成物の混合により得られた。ポリマーとして次の表にそれぞれ記載した生成物を試験した。ここの調製剤を試験するために、1lの飲料水あたりそれぞれ2gの調製剤を使用し（18°ドイツ硬度）、調製剤の水溶液を加熱した。次いで、食器具を浸漬し、磁器攪拌機を用いてこの溶液を5分間攪拌し、この食器具をなお5分間80℃で水性の食器用洗剤液中に放置した。その後、この食器具をすすがずに23℃で乾燥し、1～5の評点を計算する評価スケールを用いて付着物形成を評価した。評点1は最も悪い結果を表し、つまり白色被覆物を明らかに確認でき、一方評点5は極めてよい結果を表し、つまり被覆物を生じなかった。ここの調製剤においてそれぞれ使用したポリマー、ならびに結果は、表3に記載した。

【0048】

【表3】

3
枚

食器用洗剤中にポリマーの
使用下での洗浄結果の評定（評点）

K値

ポリマー（食器用洗剤中）

比較例

例

1. 5～2	20	ポリアクリル酸、Na塩	5	1
1. 5	40	ポリアクリル酸、Na塩	6	1
1. 5～2	60	アクリル酸70重量%とマレイン酸30重量%とからなるコポリマー	7	1
4. 5	11. 6	例2によるコポリマー	-	13

【0049】例14

洗剤添加物としてのポリマーの適用試験

比較として、アクリル酸70重量%とマレイン酸30重量%とからなる市販のコポリマーを、60のK値を有するナトリウム塩の形で使用した。このコポリマーは、次から比較ポリマー1として表す。

【0050】皮膜阻止作用、および、汚れ分散作用（粘土分散テスト）を測定した。

【0051】皮膜阻止作用

前記のポリマーの皮膜阻止作用をテストするため、このポリマーをそれぞれリン酸不含の粉末洗剤中に均質混合

した。この洗剤調製物を用いて綿織物のテスト織物を洗浄した。洗浄サイクルの回数は10回であった。それぞれのサイクルの後に織物をアイロン掛けして乾燥させた。この回数洗濯した後に、テスト織物をそれぞれ灰にして織物の灰重量を測定した。洗剤中に含有するポリマーが効果的であればそれだけ、テスト織物の灰重量は少なくなる。

【0052】皮膜の測定のための試験条件

機器: Launder-O-Meter Fa. Atlas社, Chicago

洗浄サイクルの回数: 10

洗浄液: 250g、その際、使用した水は1リットルあたり4mmolの硬度を示した。(モル比 カルシウム対マグネシウム=3:1)

洗浄時間: 60℃で30分(加熱時間を含めて)

洗剤投与量 8g/l

ポリマーの皮膜形成に関する作用

洗剤調製剤に対するコポリマーの添加剤

灰重量
(%)

ポリマー添加物なし	1.29
比較ポリマー1	0.57
例8によるポリマー	0.59
例9によるポリマー	0.49

粘土分散

織物表面の粒子汚物の除去は高分子電解質の添加により行われる。粒子を繊維表面から引き離した後での分散液の安定化が、この高分子電解質の重要な課題である。アニオン分散剤の安定化作用は、分散剤分子の固体表面への吸着の結果、表面の電荷は大きくなり、反発エネルギーが高められることにより生じる。分散剤の安定に関するその他の影響値はさらに、静電効果、温度、pH値および電解質濃度である。

【0053】次に記載した粘土分散テスト(CDテスト)を用いて、異なる高分子電解質の分散能を容易に判定することができる。

【0054】CDテスト

粒子汚物についてのモデルとして、微細に粉碎したチャイナクレイ(China-Clay SPS 151)を使用する。粘土1gを水98ml中の高分子電解質の10%のナトリウム塩溶液1mlを添加しながら、10分間スタンドシリン※40

粘土分散テスト

試験した物質	貯蔵後のNTU中の曇り			分散定数 τ
	直後	30分	60分	
ポリマーなし	600	37	33	41.4
比較ポリマー1	640	470	380	97.2
例8によるポリマー	660	550	500	234.9
例9によるポリマー	600	540	500	261.0

本発明のコポリマーは、市販のコポリマーに比べてわずかなマレイン酸含量を有することで優れていると推測さ

* 綿織物20g

洗剤(リン酸塩不含)

ドデシルベンゼンスルホネート(50%) 12.5%

7個のエチレンオキシド単位を有するC₁₂/C₁₈-オキソアルコールポリグリコールエーテル 4.7%

セッケン 2.8%

ゼオライトA 25%

炭酸ナトリウム 12%

Na-ジシリケート 4%

10 Mg-ジシリケート 1%

ペルオキシホウ酸ナトリウム 20%

例または比較例によるコポリマー 5%(100%で計算して)

Na-カルボキシメチルセルロース 0.6%

* 硫酸ナトリウム 残り100%まで

※ダー(100ml)中で強力に分散させた。攪拌した後すぐに、スタンドシリンダーの中央から試料2.5mlを取り、水で25mlに希釈した後に比濁計を用いて分散液の曇りを測定した。30分もしくは60分の分散液の放置時間の後、新たに試料を取り、前記したように曇りを測定した。分散液の曇りはNTU(nephelometric turbidity units)において表した。分散液を貯蔵の際に沈殿しなければそれだけ、測定される曇り度は高くなり、分散液はより安定である。

【0055】第2の物理的測定値として、堆積過程の時間的挙動を示す分散定数 τ を測定する。この堆積過程はほぼ単指数的時間法則(monoexponentielles Zeitgesetz)により表すことができるため、曇りは時間点 $t=0$ での出発状態の $1/e$ 倍に減少する。

【0056】 τ の値が高くなればそれだけ、分散液は緩慢に沈殿する。

【0057】

れる。いくらか比較可能な皮膜阻止作用の場合、本発明によるコポリマーが、粘土分散テストにおいて、一次洗

浄作用の程度において明らかにより効果的であった。

【手続補正書】

【提出日】平成3年5月2日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項3

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項3】 (a) : (c) の重量比が (99~65) : (1~35) であり、その際、モノマー (a) を重合反応器に装入し、これを85%の中和率までアルカリ金属塩基、アンモニアまたはアミンで中和し、引き続き開始剤および中和していない形の酸基を有するモノマー (c) を、重合の進行に応じて添加するモノマー (a) と (c) とから成るコポリマーを製造する請求項1記載の方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】モノマー (a) と酸基を有するコモノマー*

* (c) とを共重合させるコポリマーの製造において、酸基を有するモノマー (c) を引き続き中和していない形で装入し、85%まで中和したモノマー (a) を添加する場合、まず、52~70%の範囲を上回るようなモノマー (a) の中和率を調節することができる。モノマー (c) の供給を終えたあと、この場合も、重合して組み込まれた酸基の52~70%、有利に55~65%の中和率を有する部分的に中和したコポリマーが生じる。モノマー (a) および (b) からなるコポリマー、もしくは (a) および酸不含のモノマー (c) および場合によりモノマー (d) からなるコポリマー、またはモノマー (a)、(b)、酸不含のモノマー (c) および場合によりモノマー (d) からなるコポリマーを共重合させる限り、有利に、グループ (a) のモノマーは10~70%の水溶液の形で、52~70%、有利に55~65%の中和率で装入し、コモノマー、および、引き続き開始剤を反応混合物に共重合が進行するに応じて添加する、つまりコモノマーおよび開始剤を反応混合物に、重合熱を確実に排除することができる重合反応が良好に制御可能であるような速度で添加する。

フロントページの続き

(72)発明者 ハンスーユルゲン ラウベンハイマー
ドイツ連邦共和国 ケッチュ ベンツシュ
トラーセ 6
(72)発明者 アレクサンダー クート
ドイツ連邦共和国 エッペルスハイム ア
ム ヘルブルン 57

※ (72)発明者 リヒャルト バウアー
ドイツ連邦共和国 ムッテルシュタット
ネルケンシュトラーセ 1
(72)発明者 ハンスーヴェルナー ノイマン
ドイツ連邦共和国 ライリンゲン カント
シュトラーセ3
(72)発明者 ディーター シュテツキクト
ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハー
フェン ケーニッツシュトラーセ 4